

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09035746
PUBLICATION DATE : 07-02-97

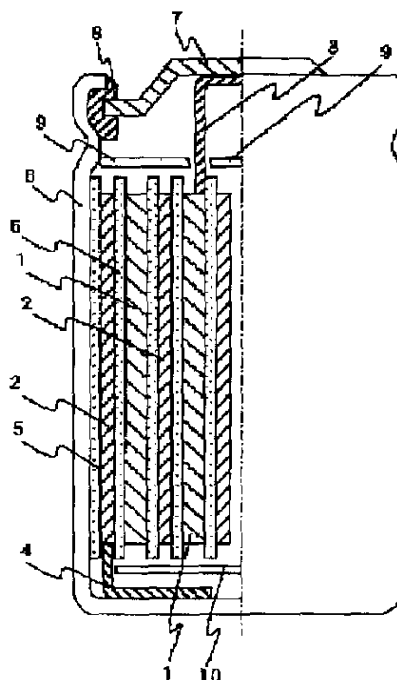
APPLICATION DATE : 19-07-95
APPLICATION NUMBER : 07182418

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : IMAZEKI SHUJI;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 4/58

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the cycle reliability and storage stability of a lithium secondary battery by using a nonaqueous electrolyte of a solvent containing the specified amount of a specific non-conjugated unsaturated cyclic hydrocarbon compound in the secondary battery having a carbon material negative electrode and a lithium-containing oxide positive electrode.

SOLUTION: A belt-shaped negative electrode 2 made of a carbon material such as flake high crystallized graphite capable of absorbing/releasing lithium and a belt-shaped positive electrode 1 made of a lithium-containing oxide such as LiCoO_2 are stacked and wound through a porous separator 5. The spirally wound electrode body obtained is housed in a battery container 6 together with a nonaqueous electrolyte, and lead terminals 3, 4 are fixed to obtain a nonaqueous electrolyte lithium secondary battery. As a solvent occupying 80-90% of the nonaqueous electrolyte, ethylene carbonate or the like is used, and 10-20vol.% non-conjugated unsaturated cyclic hydrocarbon compound having a plurality of double bonds and 6-12 carbon atoms is added to the ethylene carbonate or the like. As the solute of the nonaqueous electrolyte, a lithium salt such as lithium hexafluorophosphate is used.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

書誌

- (19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)
(11) 【公開番号】 特開平 9 - 3 5 7 4 6
(43) 【公開日】 平成 9 年 (1 9 9 7) 2 月 7 日
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池
(51) 【国際特許分類第 6 版】

H01M 10/40
4/58

【 F I 】

H01M 10/40 A
4/58

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 5

【出願形態】 O L

【全頁数】 5

- (21) 【出願番号】 特願平 7 - 1 8 2 4 1 8
(22) 【出願日】 平成 7 年 (1 9 9 5) 7 月 1 9 日
(71) 【出願人】
 【識別番号】 0 0 0 0 0 5 1 0 8
 【氏名又は名称】 株式会社日立製作所
 【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地
(72) 【発明者】
 【氏名】 新井 寿一
 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72) 【発明者】
 【氏名】 伊藤 豊
 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72) 【発明者】
 【氏名】 今関 周治
 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所日立研究所内
(74) 【代理人】
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小川 勝男

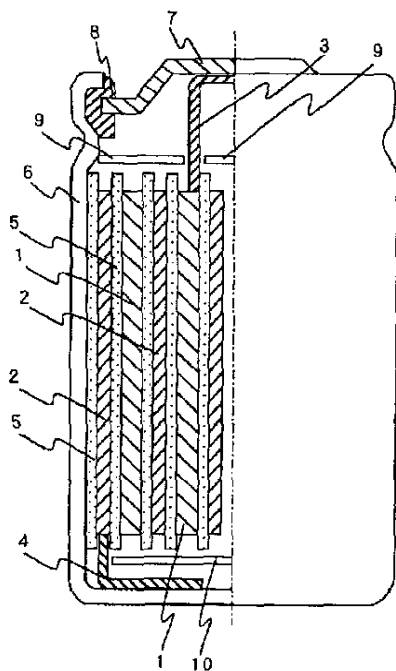
要約

(57) 【要約】

【構成】非水電解液二次電池の電解液の溶媒に 10～20 体積%の二重結合を複数個有する炭素数 6 以上、12 以下の側鎖を持たない非共役環状炭化水素、例えば、1,5-シクロオクタジエン等を添加する。溶媒は環状カーボネート類と、鎖状カーボネート、または、環状エーテル、または、ラクトン類との 1:1 混合物とする。

【効果】非共役環状炭化水素を電解液に含有することにより、炭素負極への挿脱入時、充電貯蔵時の安定性が高くなり、サイクル及び貯蔵寿命が向上する。

図 1



請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項 1】リチウムを吸蔵、放出可能な炭素材から成る負極と、非水電解液と、リチウム含有酸化物から成る正極を備える非水電解液二次電池において、前記非水電解液の溶媒に二重結合を複数個有し、炭素数が 6 以上、12 以下の非共役不飽和環状炭化水素化合物を 10～20 体積%含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】請求項 1 において、前記非水電解液の 80～90 体積%を占める前記溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートの中から選ばれた溶媒と、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブ

チロラクトン、1, 3 - ジオキソラン, テトラヒドロフラン中から選ばれた溶媒との一対一の混合物である非水電解液二次電池。

【請求項3】前記負極炭素の材料が、六方晶構造を99%以上有し、炭素の層間長であるX線回折における層間長 d_{002} が0.336nm以下で、結晶厚み L_c が25~30nmの値を有し、その比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上と大きな薄片状の高結晶性黒鉛からなる請求項1または2に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】前記正極の活物質がリチウムとコバルトの複合酸化物, リチウムとニッケルの複合酸化物, リチウムとマンガンの複合酸化物, リチウムと鉄の複合酸化物、或いは、リチウムと遷移金属との複合酸化物である請求項1, 2または3に記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】前記非水電解液がその溶質として、六フッ化リン酸リチウム, ホウフッ化リチウム, 過塩素酸リチウム, トリフロロメタンスルホン酸リチウム, 六フッ化砒酸リチウムのうち少なくとも一つを含む請求項1, 2, 3または4に記載の非水電解液二次電池。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、移動体通信やラップトップコンピュータの普及はめざましく、これら電子製品の電源用途として繰り返し充放電が可能な二次電池の需要も飛躍的に伸びている。これらは携帯用の製品であり、電源にも軽量, 小型, 高容量等の性能が求められる。更に、これら製品の多機能化により、高電圧化が求められている。これらの要求を満たす電源として非水電解液二次電池、特に、リチウム二次電池は高電圧, 高エネルギー密度を有する電池として盛んに研究・開発されている。リチウム二次電池の高エネルギー密度を実現する正極活物質は、 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFeO_2 等のリチウムの複合酸化物が挙げられる。

【0003】一方、負極にはリチウム金属, リチウム合金やリチウムを吸蔵, 放出可能な炭素材料が用いられている。リチウム金属やリチウム合金を負極に用いた場合には、リチウムの電析による電極表面のデンドライドの生成や電極の膨張・収縮による劣化などが発生する問題がある。これに対し、炭素材料ではリチウムイオンが炭素材の層間にインターカレート, デカレートすることにより充放電を行うので、金属や合金における問題は解決する。しかし、充電電位を4V以上に設定して充放電サイクルを繰り返したり、充電状態で長期間貯蔵すると特性が劣化する。これは、特開平4-332479号公報, 特開平4-249870号公報, 特開平4-337258号公報, 特開平4-337247号公報などに示されている様に、高電圧による電解液、特に、非水溶媒の分解劣化に起因すると考えられている。つまり、層間脱挿入型の電極であっても表面での電気化学的な反応は避けられない状況にある。従って、4V級の高容

量リチウム二次電池の性能を向上し、かつ、サイクル特性や保存信頼性を向上するには、非水電解液の特性改良が不可欠となっている。

【0004】電解液改良の方法として、特定の化合物を添加する方法が多く公開されている。例えば、特開平4 - 332479 号公報では過充電を防止するためにメチルベンゼン類を10容量%添加することが記されている。また、特開平4 - 249870 号公報には、トルエンを添加することにより充電貯蔵安定性を向上させる方法が記されている。これらの電解液の改良に使用される添加剤の多くはそれら自体の反応性を利用して溶媒の分解反応を防止しようとするものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この様な方法では添加剤自体が反応した場合に、添加剤が減少してその効果が低下したり、余分な反応生成物が電解液内に残存してしまう可能性がある。そこで、発明者らはそれ自体も安定であり、且つ、主溶媒の反応を抑制する様な添加剤が必要であると考えた。

【0006】本発明の目的は、自己分解のない安定な添加剤を加えた電解液組成を提供し、リチウム二次電池のサイクル信頼性及び貯蔵安定性を向上することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】まず、溶媒の分解がリチウム金属やリチウム合金を負極とした場合でも起こること、或いは、炭素負極の場合では分子径の大きな環状分子の方が鎖状分子よりも分解し易いこと、更には、充放電サイクルの初期に電極表面に反応生成物の被膜が形成されるとサイクル特性が向上するため、炭素負極で溶媒の分解反応は電極表面で進行すると考えた。一方、溶媒分子がリチウムイオンに配位すると、分子内の電子密度分布が変化する。これまで非水電解液二次電池に使用されている溶媒であるカーボネート類、ラクトン類、エーテル類、及び、エステル類は分子内の酸素原子により、その不対電子を介してリチウムイオンに配位すると考えられる。これらの溶媒はリチウムイオンに配位した際に、酸素の隣の炭素原子の電子密度が極端に低下する。このため、充電時に配位酸素の隣の炭素が還元反応を受けやすくなっている。つまり、分子径の大きな溶媒はリチウムイオンに溶媒和した状態でコインターカレートできないため、負極近くに留まる確率が増え、配位酸素の隣の炭素が還元される確率が高くなり、分解し易いと考えた。

【0008】以上の考察に基づき、酸素や窒素等の原子上の不対電子によらずリチウムイオンへの溶媒和が可能で、且つ、溶媒和した状態で炭素層間にコインターカレート可能な物質が安定な、溶媒の分解防止のための添加剤になり得ると考えた。そこで、酸素や窒素等の軽元素ヘテロ原子を含まない化合物に注目し、これらの条件を満たす添加剤を検索した。その結果、二重結合を複数個有する、炭素数6以上かつ12以下の不飽和環状炭化水素が π 電子供与により、リチウムイオンを溶媒和できることを見出した。具体的には、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、シクロヘプタトリエン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエン等が使用できる。これらの化合物は、いわゆる、共役二重結合を形成しないのでリチウムイオンに配位す

る際に、分子形状を変形することが可能でイオンを包み込む様に配位することができる。また、配位力も酸素原子による配位力に近く、カーボネート等の溶媒とも協奏的にリチウムイオンに配位できる。更に、これらの分子がリチウムに配位する際の最小径は炭素材料の層間隔である 0.336 nm よりも小さく、電極近くで環状溶媒等の大きな分子を脱離して炭素層間にコインターカレートすることができる。また、配位分子の形状がリチウムイオンを包んだ扁平形状になるので炭素層の内表面と比較的広い面積で吸着でき、配位分子を伴った形で、安定なキャパシタを形成することが可能である。つまり、安定な充電状態を実現できる。

【0009】上記の化合物は液相温度範囲も広く非水溶媒としての能力も十分であるが、炭化水素化合物は誘電率が低く電解液の導電率が確保しにくいので、これらの化合物は添加剤としての利用が有効である。その添加量は電解液中のリチウム塩濃度とほぼ等しい濃度とすることが効果的であり、具体的には、1モル/リットルの濃度の電解液中に10～20体積%の添加が望ましい。

【0010】

【作用】本発明の非共役不飽和環状炭化水素の電解液添加剤は、リチウムイオンに配位した際の分子内の電子密度変化が小さく、安定な溶媒和構造を実現できる。更に、溶媒和構造の最小径が小さいので炭素負極の層間にコインターカレートして溶媒を伴った形の吸着層を形成でき、安定な充電状態を達成させる。

【0011】

【実施例】以下、本発明を円筒型非水電解液二次電池に適用した実施例について詳細に説明する。

【0012】（実施例1）図1に本実施例で作製する円筒型非水電解液二次電池を示す。先ず、帯状正極1を以下の通り作製した。市販の炭酸リチウムと炭酸コバルトを、組成比 Li / Co が1となるように混合し、空气中で 900°C で7時間焼成して、リチウム・コバルト酸化物 LiCoO_2 を得た。このリチウム複合酸化物を正極活物質として90重量%、導電剤として黒鉛を6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを4重量%を混合し、更に、N-メチル-2-ピロリドンを加えて混練してペースト状にした。このペーストを帯状アルミニウム箔の両面に塗布し、プレス乾燥して帯状正極1を作製した。

【0013】次に、帯状炭素負極2を以下の通り作製した。炭素材料として薄片高結晶黒鉛（日立化成製）を90重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量%を混合し、更に、N-メチル-2-ピロリドンを加えて混練してペースト状にした。このペーストを帯状の銅箔の両面に塗布し、プレス乾燥して帯状負極2を作製した。

【0014】尚、正極1及び負極2には集電するため、それぞれアルミニウム製の正極リード端子3と、ニッケル製の負極リード端子4とを接続してある。この様にして作製した正極1及び負極2を、これらの間にポリプロピレン製のマイクロポラスフィルムからなるセパレータ5を介在させながら互いに積層し、多数回巻回して、渦巻型の電極体を作った。

【0015】この電極体を、ニッケル・メッキを施した鉄製の電池容器6に収納し、負極リ

ード端子 4 を、電池容器 6 の内低部にスポット溶接により接続し、正極リード端子 3 を電池封口板 7 に同様にして接続した。

【0016】電解液として、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート：1，5 - シクロオクタジエンの割合が、体積比で 45：45：10 になるように調製した溶媒に六フッ化リチウムを 1 モル / リットル溶解した溶液を作製した。この電解液を電極を収納した電池容器 6 に注液し、該電池容器 6 と電池封口板 7 とをポリプロピレン製パッキン 8 を介して嵌合してかしめ、密封することで、円筒型非水電解液二次電池を作製した。尚、この電池の外形寸法は、外径 20 mm，高さ 60 mm であり、容量は 900 mAh であった。

【0017】（実施例 2）エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート：1，5，9 - シクロドデカトリエンの割合が、体積比で 45：45：10 になるように調製した溶媒に六フッ化リチウムを 1 モル / リットル溶解した溶液を電解液とした。

【0018】（実施例 3）エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート：1，3 - シクロペンタジエンの割合が、体積比で 45：45：10 になるように調製した溶媒に六フッ化リチウムを 1 モル / リットル溶解した溶液を電解液とした。

【0019】（実施例 4）エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート：シクロペンタトリエンの割合が、体積比で 45：45：10 になるように調製した溶媒に六フッ化リチウムを 1 モル / リットル溶解した溶液を電解液とした。

【0020】（実施例 5）エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート：1，3 - シクロヘキサジエンの割合が、体積比で 45：45：10 になるように調製した溶媒に六フッ化リチウムを 1 モル / リットル溶解した溶液を電解液とした。

【0021】（実施例 6）エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート：1，4 - シクロヘキサジエンの割合が、体積比で 45：45：10 になるように調製した溶媒に六フッ化リチウムを 1 モル / リットル溶解した溶液を電解液とした。

【0022】（比較例 1）エチレンカーボネート：ジエチルカーボネートの割合が、体積比で 50：50 になるように調製した溶媒に六フッ化リチウムを 1 モル / リットル溶解した溶液を電解液とした。

【0023】これらの二次電池に関して、定電流充電 300 mA で 4.2 V まで充電した後、以下の評価をした。充放電サイクル試験として、0.5 C の定電流充放電を 300 サイクル行い、試験後の容量保持率を評価した。また、充電貯蔵試験として、充電状態で室温で 500 時間貯蔵した後、0.2 C 定電流放電を行い、開回路電圧及び容量維持率を調べた。これらの結果を表 1 に示す。

【0024】

【表 1】

表 1

試料	サイクル試験300回 後の容量維持率 (%)	貯蔵試験後の閉 回路電圧 (V)	貯蔵試験後の容 量維持率 (%)
実施例1	84	4.01	86
実施例2	82	4.01	84
実施例3	81	3.98	83
実施例4	82	3.93	81
実施例5	77	3.98	73
実施例6	76	3.98	72
比較例1	55	3.85	60

【0025】表1から明らかな様に、非共役不飽和環状炭化水素を含む電解液を使用した実施例1～6の二次電池は、これを含まない比較例1の二次電池に比べて、サイクル特性、充電貯蔵安定性ともに向上している。但し、実施例5及び6の特性が若干悪いのはこれらの添加剤の沸点が90℃以下と低いことに起因するものと考ええる。

【0026】

【発明の効果】本発明は非共役不飽和環状炭化水素を含む溶媒を非水電解液二次電池の電解液にすることにより、電池のサイクル及び充電貯蔵寿命が改善される。

図の説明

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一実施例を示す縦断面図。

【符号の説明】

1...帯状正極、2...帯状負極、3...正極リード端子、4...負極リード端子、5...セパレータ、6...電池容器、7...電池封口板、8...パッキン、9, 10...絶縁板。

図面

【図1】

